

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

P24972.P08



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant : Seiko NAKANO

Appln No. : 10/808,352

Group Art Unit : 1714

Filed : March 25, 2004

Examiner : Unknown

For : PRODUCTION OF POLYMER COMPOUNDS BETWEEN POLYESTER AND DIAMINE, A POLYMER COMPOUND AND A STRUCTURE INCLUDING THEREOF

**SUPPLEMENTAL CLAIM OF PRIORITY  
SUBMITTING CERTIFIED COPY**

U.S. Patent and Trademark Office  
220 20<sup>th</sup> Street S.  
Customer Window, Mail Stop  
Crystal Plaza Two, Lobby, Room 1B03  
Arlington, VA 22202

Sir:

Further to the Claim of Priority filed March 25, 2004 and as required by 37 C.F.R. 1.55,  
Applicant hereby submits a certified copy of the application upon which the right of priority is granted pursuant to 35 U.S.C. §119, i.e., of Japanese Application Nos. 2003-091919, filed March 28, 2003; and 2003-144385, filed May 22, 2003.

Respectfully submitted,  
Seiko NAKANO

Bruce H. Bernstein  
Reg. No. 29,027

June 23, 2004  
GREENBLUM & BERNSTEIN, P.L.C.  
1950 Roland Clarke Place  
Reston, VA 20191  
(703) 716-1191

Opn. 33,084

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日      2003年  3月28日  
Date of Application:

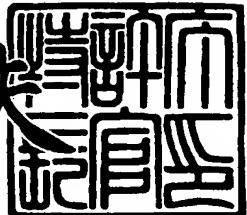
出願番号      特願2003-091919  
Application Number:  
[ST. 10/C] :      [JP2003-091919]

出願人      エムアンドエス研究開発株式会社  
Applicant(s):

2004年 5月13日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 H15-03-28  
【あて先】 特許庁長官殿  
【発明者】  
【住所又は居所】 三重県津市渋見町 770-68  
【氏名】 中野 征孝  
【特許出願人】  
【識別番号】 596046509  
【氏名又は名称】 エムアンドエス研究開発株式会社  
【代表者】 中野 征孝  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 082165  
【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【フルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリアミド樹脂及びポリエステルアミド樹脂の製造法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジカルボン酸成分と2価のOH成分とからなる、極限粘度が0.2 d 1/g 以上のポリエステル樹脂と、ジアミン化合物を反応させて、ポリアミド樹脂及びポリエステルアミド樹脂を製造するに際して、多孔質ポリエステル樹脂とジアミン化合物を混合し、ジアミン化合物の融点以上、ポリエステル樹脂の溶融温度以下の温度で、加熱することにより、それらポリエステル樹脂とジアミン化合物とを反応せしめることを特徴とするポリアミド樹脂及びポリエステルアミド樹脂の製造法。

【請求項2】 ジカルボン酸成分と2価のOH成分とからなる、極限粘度が0.2 d 1/g 以上のポリエステル樹脂と、ジアミン化合物を反応させて、ポリアミド樹脂及びポリエステルアミド樹脂を製造するに際して、多孔質ポリエステル樹脂とジアミン化合物を混合し、ジアミン化合物の融点以上、ポリエステル樹脂の溶融温度以下の温度で、加熱することにより、それらポリエステル樹脂とジアミン化合物とを反応せしめた後に、溶融混練することにより、それらポリエスチルとジアミン化合物との反応を更に進行せしめることを特徴とするポリアミド樹脂及びポリエステルアミド樹脂の製造法。

【請求項3】 前記ジアミン化合物が、両末端アミノオルガノポリシロキサン、である請求項1、2に記載のポリアミド樹脂及びポリエステルアミド樹脂の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリエステル樹脂を原料にして、ポリアミド樹脂及びポリエステルアミド樹脂を製造する方法、特に、多孔質ポリエステル樹脂を用いてポリアミド樹脂及びポリエステルアミド樹脂を有利に製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ポリエステル樹脂とジアミン化合物を無溶媒下で反応させて、高分子量のポリアミド樹脂及びポリエステルアミド樹脂を製造する方法は、特開2001-11175号に既に報告されている。本方法は、製造の工程で全く溶媒を使用しないので、溶媒法に比べ、製造コストが大幅に低下すると共に、地球環境の観点からも大変好ましいものである。しかしながら、本方法において、多量のジアミン化合物、特にそれが高粘性のジアミノ高分子化合物の場合には、反応中に一部が凝集してゴロとなり、甚だしい場合は、反応容器内で反応生成物が一体化してしまい、製造ができないという問題があった。

#### 【0003】

##### 【特許文献1】

特開2001-11175

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明者は、無溶媒下で、多量のジアミン化合物、とりわけ高粘性のジアミノ高分子化合物を使用しても、ゴロの発生や反応生成物の一体化等の問題を生じることがない製造法について鋭意検討を続けた結果、本発明に至ったのである。

#### 【0005】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、ジカルボン酸成分と2価のOH成分とからなる、極限粘度が0.2 d1/g 以上のポリエステル樹脂と、ジアミン化合物とを無溶媒下で反応させて、ポリアミド樹脂及びポリエステルアミド樹脂を製造するに際して、多孔質ポリエステル樹脂とジアミン化合物を混合し、ジアミン化合物の融点以上、ポリエステル樹脂の溶融温度以下の温度に、加熱することにより、それらポリエステル樹脂とジアミン化合物を反応させることを特徴とするポリアミド樹脂及びポリエスチルアミド樹脂の製造法をその要旨とするものである。また、本発明は、ジカルボン酸成分と2価のOH成分とからなる、極限粘度が0.2 d1/g 以上のポリエステル樹脂と、ジアミン化合物を無溶媒下で反応させて、ポリアミド樹脂及びポリエスチルアミド樹脂を製造するに際して、多孔質ポリアミド樹脂とジアミン化合物を混合し、ジアミン化合物の融点以上、ポリエスチル樹脂の溶融温度

以下の温度に、加熱することにより、ポリエステル樹脂とジアミン化合物とを反応せしめた後に溶融混練することによりそれらポリエステル樹脂とジアミン化合物との反応を更に進行せしめることを特徴とするポリアミド樹脂及びポリエステルアミド樹脂の製造法も、また、その要旨とするものである。本発明のポリアミド樹脂及びポリエステルアミド樹脂の製造法において、有利には、ジアミン化合物としてジアミノ高分子化合物、特にジアミノオルガノポリシロキサン化合物が好適に用いられる。

#### 【0006】

【発明の実施の形態】以下に、本発明について、詳細に説明する。

#### 【0007】

先ず、本発明において用いられる、原料としての多孔質ポリエステル樹脂とは、ポリエステル樹脂の表面から内部に多くの孔を有する粒状ポリエステル樹脂をいう。それら孔の大きさは、一般には、平均孔径が $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。又、それら多孔質ポリエステル樹脂粒子の大きさは、平均粒径が $5\text{ mm}$ 以下、好ましくは $3\text{ mm}$ 以下ある。更に、それら多孔質ポリエステル樹脂粒子の表面積は、BET法により測定された値が、 $0.01\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $0.05\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、更に好ましくは $0.1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。これら多孔質ポリエステル樹脂は、一般には、ポリエステル樹脂を有機または無機溶媒に溶解して調整した溶液を、該ポリエステル樹脂を溶解しない貧（または非）溶媒中に強制攪拌をしつつ導入して沈殿させる溶媒沈殿法、溶液を押出機中で加熱又は減圧下で加熱することによって溶媒を留出させるニーダー法、溶液を噴霧して溶媒を留去するスプレードライ法等の公知の方法によって得ることができる。

#### 【0008】

次ぎに、本発明で言うポリエステル樹脂とは、一般には、有機ジカルボン酸又はその誘導体化合物からなるジカルボン酸成分と、2価アルコール化合物または2価フェノール化合物からなる2価のOH成分とから、重縮合反応によって得られたものである。かかる有機ジカルボン酸またはその誘導体化合物としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジク

ロライド、ジフェニルジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸及びその誘導体や、シュウ酸、コハク酸、セバシン酸、マレイン酸、スマル酸等の脂肪族ジカルボン酸及びその誘導体を挙げることができる。また、2価アルコール化合物としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタン-1, 3-ジオール、ブタン-1, 4-ジオール、ヘキサメチレングリコール、オクタメチレングリコール等のアルキレングリコールや、シクロヘキサンジオール等が挙げられる。また、2価フェノール化合物としては、レゾルシノール、ハイドロキノン、4, 4'-ビフェノール、2, 2'-ビフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシルフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルファン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、4, 4'-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ビスフェノール、4, 4'-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ビスフェノール、4, 4'-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ビス(2, 6-キシレノール)、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、4, 4'-(1-メチルペンチリデン)ビスフェノール、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2

, 2-ビス(3-ブロモ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロー-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、4, 4'-ジヒドロキシルビフェニル、3, 3', 5, 5' -テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノンや1, 4-ジ(4-ヒドロキシフェニル)-p-メンタン、1, 4-ジ(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-p-メンタン等のテルペンジフェノール類等を挙げることができる。尚、これらジカルボン酸成分や2価のアルコール、フェノール成分は、各々、上例したものの単独若しくは2種以上含んでいても、何等問題はない。

### 【0009】

そして、そのようなポリエステル樹脂の中でも、ジカルボン酸として主としてテレフタル酸やイソフタル酸を用い、2価アルコールとして、エチレングリコール、2価フェノールとして、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)を用いて得られる、ポリエチレンテレフタレート樹脂やポリアリレート樹脂が好適に用いられる。また、ポリエステル樹脂として、2種以上のものが混合されて用いられても良く、又、ポリエステル樹脂に、他の有機重合体や無機化合物が混合されていても、何等問題はない。また、そのような原料としてのポリエステル樹脂の極限粘度は、ヘキサフルオロイソプロパノールを溶媒として用いた、温度30℃における極限粘度が、0.2 dl/g以上、好ましくは0.3 dl/g以上である。更に、ここで用いられるポリエステル樹脂の含水率は、一般には、1000 ppm以下、好ましくは500 ppm以下、更に好ましくは100 ppm以下である。

### 【0010】

このようなポリエステル樹脂に対して反応せしめられるジアミン化合物としては、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、トリメチレン-1, 6-ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン類；p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、o-フェニ

レンジアミン、2, 3-トリレンジアミン、2, 4-トリレンジアミン、2, 5-トリレンジアミン、2, 6-トリレンジアミン、3, 4-トリレンジアミン、3, 5-トリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、o-キシリレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノビフェニール、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニール、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノビフェニール、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルファイド、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノアントラキノン、3, 3'-ジメトキシベンチジン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-アミノフェニル)-p-イソプロピルベンゼン、1, 5-ジアミノナフタレン、2, 6-ジアミノナフタレン等の芳香族ジアミン類；1, 3-ジアミノシクロヘキサン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、イソホロンジアミン、ピペラジン、2, 5-ジメチルピペラジン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジシクロヘキシリメタン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-アミノシクロヘキシル)-p-ジイソプロピルベンゼン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-アミノシクロヘキシル)-m-ジイソプロピルベンゼン、メンタンジアミン等の脂環式ジアミン類や、ジアミノオルガノポリシロキサン、ジアミノポリエーテル等のジアミノ高分子化合物を挙げることが出来る。その中でも、ジアミノオルガノポリシロキサンが好ましい。これらジアミン化合物は、単独で使用される以外に、2種以上のものを混合して使用しても、何等問題とならない。そして、かかるジアミン化合物にあって、その含水率は、1000 ppm以下、好ましくは500 ppm以下、更に好ましくは100 ppm以下とするのがよい。また、ここで使用されるジアミン化合物の量は、多孔質ポリエステル樹脂の繰り返し単位の1モルに対して、0.001～1.5モルであることが望ましく、中でも、好ましくは0.005～1.3モル、更に好ましくは0.01～1.2モルである。そのようなジアミン化合物の使用量が、0.0

0.1モル未満では、良好なポリエステルアミド樹脂が得られず、またジアミン化合物の使用量が1.5モルを越えるようになると、得られるポリアミド樹脂やポリエステルアミド樹脂の分子量が小さかったり、溶融混練操作において不溶不融のゲルとなり易い。

#### 【0011】

本発明においては、目的とするポリアミド樹脂又はポリエステルアミド樹脂を得るために、上記反応原料としての多孔質ポリエステル樹脂とジアミン化合物を、それぞれ、必要量において、加熱・加圧・減圧及び攪拌各機能を有する反応容器に仕込み、次いで、かかる反応容器を、使用するジアミン化合物の融点以上、且つ多孔質ポリエステル樹脂の溶融温度、即ち、結晶性樹脂では融点、非晶性樹脂では流動開始温度以下において、内部を窒素ガス等の不活性ガスで密閉・加圧或いは減圧状態で攪拌しつつ、加熱することによりポリエステル樹脂とジアミン化合物を反応させることとなる。

#### 【0012】

ここで、多孔質ポリエステル樹脂とジアミン化合物を反応させる反応温度は、用いるジアミン化合物の融点以上、多孔質ポリエステル樹脂の溶融温度以下の温度、一般には、100℃～350℃が採用される。一方、その反応時間にあっては、前記多孔質ポリエステル樹脂の形状（孔径、表面積、粒径等）やジアミン化合物の粘度に左右されるものであるが、通常、0.5時間～50時間、好ましくは1時間～40時間、更に好ましくは2時間～30時間とされる。

#### 【0013】

本発明の反応を実施するに際して使用される反応容器としては、原料投入口と製品排出口とを有し、且つ内部を、加圧又は減圧状態において、均一に加熱し得るものであれば、例えば、縦型、横型、回転型等の金属製反応容器や粉体の混合・乾燥機等を挙げることができる。

#### 【0014】

而して、本発明手法に従えば、無溶媒下で、ポリエステル樹脂と多量のジアミン化合物、中でも高粘度のジアミノ高分子化合物を多量に反応させても、反応生成物がゴロとなり、反応容器内に反応生成物が一体化するような問題は生じ得ない。

い。

### 【0015】

このようにして得られたポリアミド樹脂やポリエステルアミド樹脂の極限粘度は、 $0.3 \sim 1.5 \text{ dL/g}$  程度であるが、かかる反応生成物を、適当な溶融混練装置に仕込み、溶融混練（溶融重縮合）して、ポリエステル樹脂とジアミン化合物の反応を更に促進せしめ、より一層分子量を大きくすることができる。

### 【0016】

溶融混練により、ポリエステル樹脂とジアミン化合物との反応を更に促進するに際して採用される温度は、一般には、 $150^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 、好ましくは $200^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$ の範囲に設定される。反応温度が $150^\circ\text{C}$ 未満では、前記反応生成物が良好に溶融され得ないのであり、反対に $400^\circ\text{C}$ を越える温度では、最終的に生成されるポリアミド又はポリエステルアミド樹脂の熱分解が激しく、正常な反応生成物を得ることができない。

更に、その溶融混練時間は、通常、 $0.1 \text{ 分} \sim 30 \text{ 分}$ とされる。 $0.1 \text{ 分}$ 未満では、反応が充分に進行しなく、また、 $30 \text{ 分}$ を超える混練時間では、得られるポリアミド又はポリエステルアミド樹脂に分解劣化やゲル化が生じ易い。又、溶融混練時は混練機内部を、窒素ガス等の不活性ガスで満たしておくことが望ましい。

### 【0017】

溶融混練を行うために用いる前記溶融混練装置としては、加熱条件下で、高粘度の樹脂を混練できるものであれば、公知の装置を採用することができる。例えば、ロール、押出機、ニーダ等である。中でも、高温下での混練が容易であると共に、副生成物の除去や生成物の回収が容易なベント付き1軸又は多軸の押出機やニーダが、好適に採用される。このようにして得られたポリアミド樹脂及びポリアミドエステル樹脂の極限粘度は、通常、 $0.5 \sim 2.0 \text{ dL/g}$  程度となる。

### 【0018】

このような最終生成物であるポリアミド樹脂及びポリアミドエステル樹脂は、必要に応じて、公知の熱安定剤、光安定剤、着色剤、滑剤、強化材、充填材等の

各種配合剤が、単独で或いは組み合わせて配合され、通常の溶融成形法、例えば、圧縮成形、射出成形、押出成形等の公知の各種手法により、所望の成形品に成形される。又、それらポリアミド樹脂及びポリアミドエスチル樹脂を溶媒に溶解させて、キャスト法によってフィルムに成形またはワニス状態にして各種コーティング剤や層間絶縁材料等として利用される。

### 【0019】

以下に、本発明の幾つかの実施例を示し、本発明を更に具体的に明らかにするが、本発明が、そのような実施例の記載によって、なんらの制約をも受けるものでないことは、言うまでもない。また、本発明には、以下の実施例の他にも、更には上記の具体的記述以外にも、本発明の趣旨を逸脱しない限り、当事者の知識に基づいて種々なる変更、修正、改良等を加えるものであることが、理解されるべきである。

### 【0020】

【実施例1】多孔質ポリエスチル樹脂として、市販の粒状ポリアリレート樹脂、U-100 (D) (ユニチカ株式会社製、平均粒径、2 mm) を使用した。U-100 (D) の電子顕微鏡写真を図1に示す。粒子表面から内部に多数の孔があることが分かる。その孔径範囲は、凡そ、300~10 μmである。また、表面積は、大倉理研製AMS-8000装置を用い、吸着ガスN<sub>2</sub> (30%) /He (70%) の25°C-1時間の吸着量から、0.21 m<sup>2</sup>/gであった。ジアミン化合物として、市販の変性シリコンオイル、KF8012 (信越化学工業株式会社製、両末端アミノオルガノポリシロキサン、アミノ当量2300) を使用した。U-100 (D) は、熱風恒温乾燥機で、150°C、10時間乾燥し、含水率を80 ppmとした。変性シリコンオイルは、150°Cで攪拌しつつ真空引きをして脱水乾燥した、含水率は30 ppmであった。

### 【0021】

次ぎに、乾燥U-100 (D) の6 kgと脱水KF8012の2 kgを、容量10リットルの内部にリボン式回転翼を有する円錐型反応容器に仕込み、内部を20回転/分で攪拌、200°C、5ミリバール圧の減圧下、反応副生成物を系外に留出させつつ、24時間反応させた。反応生成物は一体化することも、また、

一部が凝集して「ゴロ」を発生することもなく、反応前の良好な粒子形態を保ったままであった。反応生成物の1gを500gのアセトンでよくかき混ぜながら洗浄(25℃、24時間)、ろ過、乾燥(50℃、24時間)したところ5重量%の減量が認められた。従って、KF8012の80重量%が、U-100(D)と反応したことになる。アセトン洗浄後のサンプルを赤外分析したところ、1720cm<sup>-1</sup>と1000～1100cm<sup>-1</sup>に亘る大きな吸収ピークが認められ、ポリアリレートとポリオルガノシロキサンの共重合体であることが分かる。また、その極限粘度は、0.70dl/gであった。

#### 【0022】

上記反応生成物を2軸押出機(ベルストルフ社製、スクリュー径40mm、L/D=40、3ベント)にて、設定温度300℃、回転数100回転/分、吐出量10kg/時間、ベント減圧(10トール)で溶融混練、水冷、ペレット化した。得られたペレットを粉碎して、前述した方法に従い、アセトンで洗浄、乾燥をしたところ、減量は1重量%であった。従って、溶融混練することにより、KF8012の98重量%が、U-100(D)と反応したことになる。また、そのサンプルの赤外分析結果は、溶融混練前のサンプルと略同様であった。極限粘度は、0.85dl/gであった。

#### 【0023】

##### 【比較例1】

多孔質ポリアリレート樹脂、U-100(D)の代わりに、ペレット状ポリアリレート樹脂、U-100(ユニチカ株式会社製)を機械粉碎、500メッシュパス品を使用した以外は、実施例1と同様の実験をしたところ、反応の途中で容器内が餅状に一体化してしまい、反応を続行することは出来ず、反応生成物を容器から取出すことは困難であった。図2は、機械粉碎されたU-100の表面電子顕微鏡写真である。表面には内部に通ずる孔が一切認められず、平滑であった。表面積は0.01m<sup>2</sup>/gであった。

#### 【0024】

##### 【実施例2】

市販ポリエチレンテレフタレート樹脂、ノバペックスGS300(三菱化学株式

会社製) の 50 g を、ヘキサフロロイソプロパノール(和光純薬工業株式会社製)に 30 ℃で溶解して、15 重量%の溶液を調整した。該溶液を、エタノール/水(重量で 1 対 1)中に攪拌しつつ間歇的に添加して、GS300を粒状に沈殿させた。沈殿物を 80 ℃、10 メリバールで 10 時間真空乾燥して、多孔質の GS300を調整した。図 3 はその電子顕微鏡写真である。粒子表面から内部に多数の孔があることが分かる。その孔径範囲は、凡そ、100 ~ 30 μm である。また、表面積は、5.1 m<sup>2</sup>/g であった。該多孔質 GS300 の 30 g と実施例 1 で使用した KF-8012 の 10 g を、50 ml のガラス容器に入れ、よく攪拌混合した。次ぎに、該ガラス容器を 220 ℃の真空乾燥機に移し、内部を 10 ミリバールに減圧して、40 時間反応させた。反応終了後、室温に下げ、反応物を取り出したところ、一体化することなく、反応開始前の形態を保っていた。反応生成物をアセトンで実施例 1 に記載の通り、洗浄・乾燥したところ、3 重量%の減量が認められた。従って、88%の KF-8012 が GS300 と反応したことが分かる。アセトン洗浄物を赤外分析したところ、実施例 1 のサンプルと同様の吸収スペクトルが得られた。その極限粘度は、0.76 dl/g であった。

#### 【0025】

#### 【比較例 2】

上記多孔質 GS300 の代わりに、市販 GS300 のペッレトを機械粉碎し、500 メッシュ品を使用して、実施例 2 と同様の実験を実施したところ、反応の途中で、生成物が一体化してしまった。図 4 は、GS300 の機械粉碎品の電子顕微鏡写真である。比較例 1 の場合と同様に、表面には内部に通ずる孔が認められず、平滑である。表面積は検出限界以下であった。

#### 【0026】

#### 【図 1】

#### 【0027】

#### 【図 2】

#### 【0028】

#### 【図 3】

【0029】

【図4】

【0030】

【発明の効果】

以上の説明より明らかなように、本発明に従うポリアミド樹脂及びポリエスチルアミド樹脂の製造法によれば、ジアミン化合物として粘度の高いジアミノ高分子化合物を使用しても、多孔質ポリエステル樹脂を用いれば、無溶媒状態で、反応生成物の一体化やゴロの発生等を生ずることなく、ポリアミド樹脂及びポリエスチルアミド樹脂を製造することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

U100 (D) の電子顕微鏡写真

【図2】

U100 粉碎品の電子顕微鏡写真

【図3】

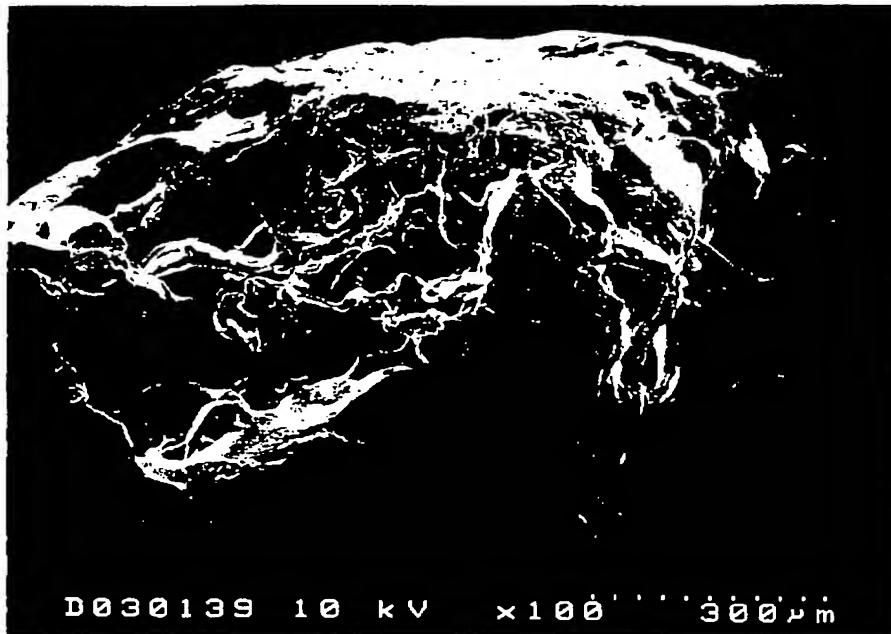
GS300 多孔品の電子顕微鏡写真

【図4】

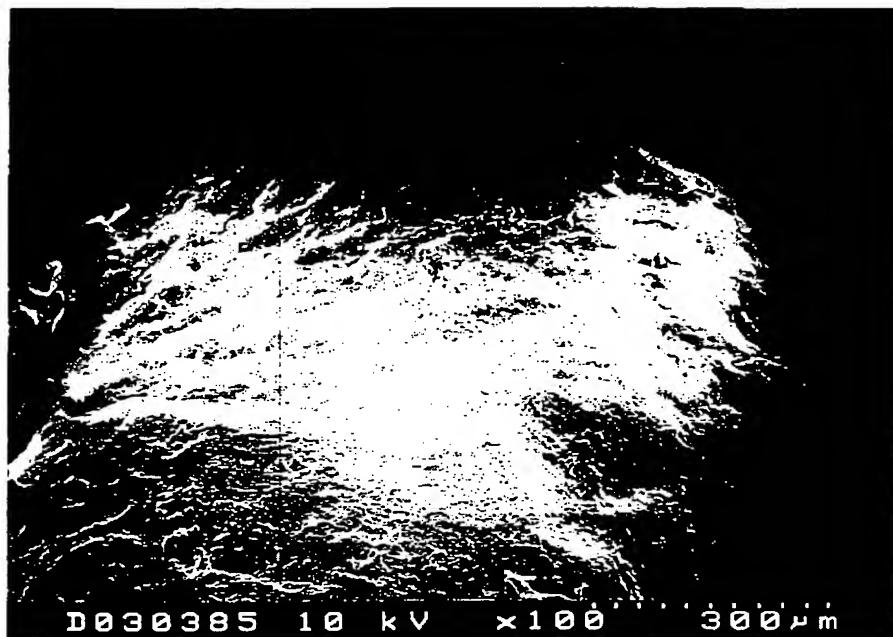
GS300 粉碎品の電子顕微鏡写真

【書類名】 図面

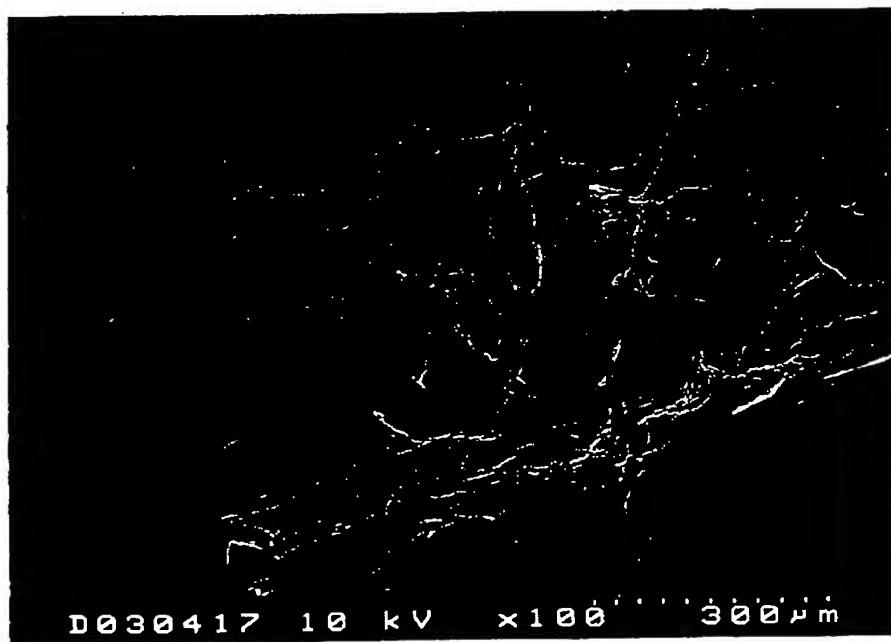
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】



D030368 10 kV ×100 300 μm

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、ポリエステル樹脂を原料にして、ポリアミド樹脂及びポリエスチルアミド樹脂を製造する方法、特に、多孔質ポリエスチル樹脂を用いてポリアミド樹脂及びポリエスチルアミド樹脂を有利に製造する方法に関するものである。

【解決手段】 本発明は、ジカルボン酸成分と2価のOH成分とからなる、極限粘度が $0.2 \text{ d l/g}$ 以上のポリエスチル樹脂と、ジアミン化合物とを無溶媒下で反応させて、ポリアミド樹脂及びポリエスチルアミド樹脂を製造するに際して、多孔質ポリエスチル樹脂とジアミン化合物を混合し、ジアミン化合物の融点以上、ポリエスチル樹脂の溶融温度以下の温度に、加熱することにより、それらポリエスチル樹脂とジアミン化合物を反応させることを特徴とするポリアミド樹脂及びポリエスチルアミド樹脂の製造法をその要旨とするものである。

【選択図】 なし

## 認定・付与料青幸及

特許出願の番号	特願2003-091919
受付番号	50300519903
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 4月 8日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

【提出日】	平成15年 3月28日
-------	-------------

次頁無

出証特2004-3022302

特願 2003-091919

## 出願人履歴情報

識別番号 [596046509]

1. 変更年月日 1996年 4月 4日

[変更理由] 新規登録

住所 三重県津市渋見町770の68番地  
氏名 エムアンドエス研究開発株式会社